



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Off nl gungsschrift**
⑩ **DE 40 14 584 A 1**

⑤ Int. Cl.⁵:
C 01 G 43/00
C 01 G 56/00
G 21 C 3/54

⑳ Aktenzeichen: P 40 14 584.0
㉑ Anmeldetag: 7. 5. 90
㉒ Offenlegungstag: 14. 11. 91

DE 40 14 584 A 1

㉓ Anmelder:
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 7500
Karlsruhe, DE

㉔ Erfinder:
Heckmann, Klaus, Prof., 8411 Pettendorf, DE; Strnad,
Jiri, Dr., 8400 Regensburg, DE; Huber, Konrad, 8300
Landshut, DE; Baumgärtel, Günter, Dr., 7515
Linkenheim, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden des Typs (A/B)₀₂

DE 40 14 584 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden des Typs (A/B) O_2 entsprechend dem Oberbegriff des ersten Patentanspruchs.

Ein Verfahren dieser Art ist aus der DE-PS 28 11 959 bekannt. Nach diesem Verfahren werden in 10molarer Salpetersäure lösliche (U/Pu) O_2 -Mischkristalle als Vorstufe für die Fertigung von gesinterten Kernbrennstoff-Körpern dadurch erhalten, daß man eine Uranylнитratlösung und eine Plutoniumnitratlösung mischt, das Plutonium in der Mischung ebenfalls auf die Wertigkeitsstufe des Urans oxidiert, diese Mischung anschließend in eine 20%ige Lösung von Ammoniumcarbonat, -oxalat oder -carbamat eingibt, während man gleichzeitig NH_3 zur pH-Wert-Einstellung auf 8,1 bis 8,5 sowie CO_2 im Überschuß zudosiert, die Temperatur auf 45 bis 60°C zur Ausfällung eines U/Pu-Komplexes hält, das erhaltene Produkt trocknet, bei etwa 100°C im Vakuum zersetzt, in reduzierender Atmosphäre bei 300 bis 700°C kalzinert und anschließend unter Luftzufuhr zu (U/Pa) O_2 mit gewünschtem Sauerstoff/Metall-Verhältnis oxidiert. Als reduzierende Atmosphäre wird eine Argon/Wasserstoff-Atmosphäre vorgeschlagen.

Uran und Plutonium liegen in der Ausfällung als kationischer Komplex vor.

Das Verfahren sieht einen Schritt zur Oxidation des Plutoniums vom vierwertigen zum sechswertigen Zustand vor.

Die Oxidation kann durch Überhitzen und Einengen der Ausgangslösung bei 135 bis 150°C erfolgen. Es ist aber auch möglich, die Oxidation auf elektrochemischem Weg oder mit Oxidationsmitteln wie AgO oder O_3 durchzuführen.

Beim Überhitzen und bei der elektrochemischen Oxidation sind aufwendige Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens notwendig, die viel Energie verbrauchen. Die Zugabe von Oxidationsmitteln ist wegen der möglichen Verunreinigung des entstehenden Mischoxids (AgO) oder wegen Sicherheitsbedenken (O_3) ungünstig.

Der Erfindung liegt der Aufgabe zugrunde, ein vereinfachtes Verfahren der eingangs genannten Art vorzuschlagen, bei dem die Oxidation des Plutoniums vom vierwertigen zum sechswertigen Zustand überflüssig ist.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des ersten Patentanspruchs aufgeführten Maßnahmen gelöst. Die abhängigen Ansprüche gehen besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens an.

Aus den europäischen Patentschriften EP-B 02 24 277, EP-B 02 28 051 und EP-B 02 28 679 ist bekannt, Uran und Plutonium selektiv voneinander unter Verwendung von organischen Kationen zu trennen.

Diese Verfahren können die erfindungsgemäße Aufgabe nicht lösen, denn hierbei werden Uran und Plutonium nacheinander ausgefällt. Zwischen der ersten und der zweiten Ausfällung muß die Wertigkeit des noch in Lösung gehaltenen Kernbrennstoffs verändert werden.

Ferner ist aus der DE-OS 34 42 642 ein Verfahren zum Gewinnen von Uran und/oder Plutonium aus salpeter- oder schwefelsaurer Lösung durch Ausfällen mit organischen Kationen und Abtrennen und Weiterverarbeiten des ausgefallenen Niederschlags bekannt, bei dem der ausgefallene Tensidniederschlag zu Uran- und/oder Plutoniumoxid verascht wird.

Bei diesem Verfahren werden Uran und Plutonium jedoch ebenfalls nicht gemeinsam gefällt. Die gemeinsame Fällung von Uran und Plutonium ist nach diesem Verfahren prinzipiell nicht möglich, weil in saurerer Lösung gearbeitet wird. Dies geht auch aus dem Ausführungsbeispiel hervor, in dem Plutonium mit Hilfe von Cetyl-(Hexadecyl-)pyridinium in saurerer Lösung gefällt, abgetrennt und anschließend mit UO_2 -Pulver verknetet und weiterverarbeitet wird. Somit lassen sich auch nach diesem Verfahren keine Mischoxide durch gemeinsame Fällung von Uran und Plutonium herstellen.

Uran und das zweite Metall des Mischoxids, das z. B. Plutonium, Thorium oder Cer darstellen kann, liegen in wäßriger Lösung in verschiedenen Wertigkeitsstufen vor. Die Zugabe entweder von Fällungsreagentien oder von Redoxmitteln allein führt zu Niederschlägen, die im wesentlichen nur eines der beiden Metalle enthalten. Wesentlich für eine gemeinsame Ausfällung beider Metalle ist, daß die Metalle gemeinsam aus alkalischer, carbonat- oder hydrogencarbonathaltiger Lösung mit Hilfe eines organischen Kations als anionische Komplexverbindungen ausgefällt werden.

Erfindungsgemäß werden die Metalle durch das organische Kation aus der carbonat und/oder hydrogencarbonathaltigen Lösung als anionische Carbonato- oder Hydroxykomplexe oder als gemischte Carbonato-Hydroxokomplexe kopräzipitiert. Als organische Kationen eignen sich insbesondere die hydrophoben Pentadecyl-, Hexadecyl(Cetyl)-, Heptadecyl- und Octadecylpyridiniumkationen, die in Form ihrer Salze eingesetzt werden.

Zur Herstellung der carbonat- und/oder hydrogencarbonathaltigen Lösung können die entsprechenden Alkali- und/oder Ammoniumsalze verwendet werden. Bevorzugt wird Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat eingesetzt.

Die Summe der Carbonat- und der Hydrogencarbonat-Konzentrationen sollte das fünf- bis zwanzigfache, vorzugsweise das zehnfache der Summe der zu fällenden Metallkationen betragen. Unter diesen Bedingungen werden mehr als 99% der Metalle gefällt.

Der pH-Wert der Lösung soll zwischen 8 und 10 liegen. Besonders bevorzugt wird ein pH-Wert von 9.

Die Temperatur zur Ausfällung der Metalle soll im Fall der Verwendung von Octadecylpyridinium unterhalb 20°C, im Fall der Verwendung von Pentadecyl-, Hexadecyl- und Heptadecylpyridinium unterhalb von 4°C liegen. Besonders bevorzugt werden Temperaturen unter 0°C bis knapp oberhalb des Gefrierpunkts der Lösung.

Das Molverhältnis der Metalle im Niederschlag kann bei konstantem pH-Wert, konstanter Temperatur und vorgebenem Molverhältnis der Metalle durch Variation der Summe von Carbonat- und Hydrogencarbonatkonzentrationen kontinuierlich variabel eingestellt werden.

Der gebildete Niederschlag wird nach der Abtrennung an Luft bei 400 bis 800°C verbrannt und anschließend bei 500 bis 1100°C im CO-Strom reduziert. Für die Herstellung von U/Th-Mischoxiden liegt die Temperatur vorzugsweise zwischen 500° und 700°C; für die Herstellung von U/Ce-Mischoxiden werden Temperaturen zwischen 900° und 1100°C bevorzugt. Die Reduktionszeit beträgt typischerweise ca. 30 min, hängt jedoch von der Zusammensetzung des Niederschlags ab.

Ein wesentlicher Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere bei der Herstellung von Kernbrennstoffen besteht darin, daß die Mischoxide in Salpetersäure leicht löslich sind.

Besonders leicht lösliche Mischoxide werden erhalten, wenn das Molverhältnis von Uran zu Metall B bei mindestens 1 : 1 liegt. Bei höheren Urangelhalten verbessert sich die Löslichkeit. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Mischoxide von Uran und Plutonium, Thorium oder Cer im Molverhältnis 1 : 1 lassen sich noch in 30 bis 40%iger (5 bis 6molarer) Salpetersäure bei Raumtemperatur, mindestens jedoch bei erhöhter Temperatur leicht auflösen.

Ein weiterer wesentlicher Vorzug des Verfahrens ist, daß auch sehr verdünnte Metall-Lösungen verwendet werden können. Solche Lösungen können durch Abfall-Lösungen von Prozessen sein, bei denen Uran und z. B. Plutonium eingesetzt war.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Durchführungsbeispielen näher erläutert.

Bei diesen Versuchen wird Plutonium durch das sich chemisch sehr ähnlich verhaltene Thorium simuliert.

Beispiel 1

Fällung von Th^{4+} aus wäßriger Lösung bei einer Metallkonzentration von 10^{-1} mol/l

Es wurden 100 ml einer Lösung von 0,1 molar Th^{4+} in destilliertem Wasser hergestellt (Lösung 1).

Des weiteren wurden 100 ml einer Lösung von 0,1molar N-Cetylpyridiniumchlorid in 0,2molar Ammoniumcarbonatlösung bei pH 9 hergestellt (Lösung 2).

Lösung 1 wurde nun solange zu Lösung 2 gegeben bis die Niederschlagsbildung (reinweiß, fein, gut filtrierbar) beendet war.

Das Thorium befand sich zu mehr als 99% im Niederschlag.

Beispiel 2

Fällung von Th^{4+} aus Carbonat-haltiger Lösung bei einer Metallkonzentration von 10^{-1} mol/l und erhöhter Temperatur

Es wurden 100 ml einer Lösung von 0,01 molar Th^{4+} , 0,1molar N-Cetylpyridiniumchlorid und 0,1 molar Ammoniumcarbonat bei pH 9 in destilliertem Wasser hergestellt und auf 60°C erwärmt. Diese Lösung wurde dann auf 4°C abgekühlt und bei Raumtemperatur filtriert. Der Niederschlag war weiß, fein und gut filtrierbar.

Das Thorium befand sich zu mehr als 99% im Niederschlag.

Beispiel 3

Gemeinsame Fällung von UO_2^{2+} und Th^{4+} (Verhältnis 2 : 1) aus einer 1 molar salpetersauren Lösung durch eine Kation/Carbonat-Lösung bei einer Gesamt-Metallkonzentration von ebenfalls 1 molar

Es wurden zwei Lösungen hergestellt:

1. Lösung von 1,66 g Uranylнитrat und 0,94 Thoriumnitrat in 5 ml 1 molar Salpetersäure.

Diese entspricht einem molaren Verhältnis U : Th von 2 : 1.

2. Lösung von 9,60 g (0,1 molar) Ammoniumcarbonat und 17,90 g (0,05 molar) N-Cetylpyridiniumchlorid in 1000 ml destilliertem Wasser.

Lösung 1 wird zu Lösung 2 gegeben und es entsteht sofort ein grüngelber und gut filtrierbarer Niederschlag, der Uran und Thorium in einer Ausbeute von jeweils mehr als 99% enthält.

Beispiel 4

Gemeinsame Fällung aus einer bezüglich Uran gesättigten Lösung von Uran und Thorium (Verhältnis 2 : 1) in einer ca. 0,1molaren Carbonatlösung durch eine Kation/Carbonat-Lösung

Es wurden zwei Lösungen hergestellt:

1. 50 ml einer Lösung von 1,30 g (0,05 molar) Uranylнитrat und 0,74 g (0,025 molar) Thoriumnitrat in 0,1 molar (0,48 g/50 ml) Ammoniumcarbonat-Lösung. Dies entspricht einem molaren Verhältnis U : Th von 2 : 1.

2. Lösung von 9,60 g (0,1 molar) Ammoniumcarbonat und 17,90 g (0,05 molar) N-Cetylpyridiniumchlorid in 1000 ml destilliertem Wasser.

Lösung 1 wird zu Lösung 2 gegeben und nach ca. 5 Minuten tritt der Niederschlag auf, erkennbar am perlmuttartigen Schimmer.

Der grüngelbe und gut filtrierbare Niederschlag enthält Uran und Thorium in einer Ausbeute von jeweils mehr als 99%.

Beispiel 5

Gemeinsame Fällung von UO_2^{2+} und Th^{4+} aus wäßriger Lösung bei einer Metallkonzentration von $< 10^{-2}$ mol/l

Es wurde 1 Liter einer Lösung von jeweils 5×10^{-3} molar UO_2^{2+} und Th^{4+} in destilliertem Wasser hergestellt. Zu dieser Lösung wurde sodann 0,1 mol festes Ammoniumcarbonat gegeben und der pH-Wert mit Ammoniakwasser auf ca. 9 eingestellt. Schließlich wurde noch 0,5 mol festes N-Cetylpyridiniumchlorid hinzugegeben und eine halbe Stunde lang gerührt. Es entstand ein hellgrüner, feiner Niederschlag, der sich gut abfiltrieren ließ. Beide Metalle befanden sich zu mehr als 99% im Niederschlag.

Beispiel 6

Gemeinsame Fällung von UO_2^{2+} und Th^{4+} (Molverhältnis 1 : 1) aus einer 5×10^{-3} molaren Carbonatlösung

Es wurden 2 Lösungen zu je 100 ml mit 5×10^{-4} mol/l Uranylinitrat, 5×10^{-4} mol/l Thoriumnitrat in 5×10^{-3} mol/l Ammoniumcarbonat hergestellt. Nach der Einstellung des pH-Wertes auf 9 mit Ammoniak wurde in jede der beiden Lösungen 10^{-3} mol des Tensids Octadecylpyridiniumbromid als Feststoff zugegeben.

Die eine der Lösungen wurde 2 Stunden bei 20°C , die zweite 2 Stunden bei 4°C gerührt.

Danach standen die Lösungen bei den entsprechenden Temperaturen weitere 4 Stunden. Nach dem Abfiltrieren der Präzipitate wurden die Filtrate auf Uran, Thorium und das organische Kation hin analysiert. Außerdem wurde auch die Oberflächenspannung der Filtrate bestimmt. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

Fällungs- temperatur $^\circ\text{C}$	Restkonzentration mol/l Uran	Thorium	Tensid	Oberflächenspannung des Filtrats $\text{nN} \cdot \text{m}^{-1}$
4	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-7}$	$< 10^{-5}$	52,7
20	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$3,21 \cdot 10^{-7}$	$< 10^{-5}$	54,8

Aus diesem Beispiel geht hervor, daß das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Herstellung von Kernbrennstoff-Mischoxiden aus Abfalllösungen niedriger Metallkonzentration geeignet ist. Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind sowohl die Metallkonzentrationen als auch die Konzentration des organischen Kations (Tensids) im Filtrat nach der Fällung sehr niedrig.

Beispiel 7

Herstellung eines U/Th-Mischoxids

Der entsprechend den Beispielen 3 und 4 erhaltene Niederschlag, jedoch mit einem Molverhältnis $\text{U} : \text{Th} = 1 : 1$, wurde an Luft bei 600 bis 800°C verbrannt und anschließend bei ca. 500°C im CO-Strom reduziert.

Man erhielt ein vollständiges Mischoxid mit definierter Gitterkonstante, die genau eine 1 : 1 Zusammensetzung des Mischoxids kennzeichnet. Das Mischoxid löst sich insgesamt in 6 molar HNO_3 bei leichtem Erwärmen, ohne daß Rückstände zurückbleiben.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischoxiden des Typs $(\text{A/B})\text{O}_2$ aus zwei Metallen A und B, wobei A Uran darstellt,

- das von einer wäßrigen Lösung der Metalle ausgeht, in der Uran sechswertig als UO_2^{2+} und das Metall B vierwertig als B^{4+} vorliegt,
- die Lösung mit Carbonat versetzt wird,
- ein pH-Wert im alkalischen Bereich eingestellt wird,
- die Metalle ausgefällt werden,
- der Niederschlag der Ausfällung abgetrennt und weiterbehandelt wird, wobei die Weiterbehandlung die Verfahrensschritte
 - Zersetzung und
 - Erhitzung unter reduzierender Gesamtatmosphäre,
 umfaßt,

dadurch gekennzeichnet, daß

- die Metalle gemeinsam mit Hilfe eines organischen Kations als anionische Komplexverbindung ausgefällt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall B Thorium oder Plutonium oder Cer

darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Niederschlag in Luftatmosphäre zersetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als reduzierende Gasatmosphäre eine Kohlenmonoxidatmosphäre eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Kation, Pentadecyl-, Hexadecyl-, Heptadecyl- oder Octadecylpyridinium eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Ausfällung der Metalle bei einer Temperatur zwischen 20°C und dem Gefrierpunkt der Lösung erfolgt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)